





DE2239356

Patent number: DE2239356
Publication date: 1974-02-21
Inventor: GAUSEPOHL HERMANN DR; PASEDACH HEINRICH DR; VOGEL HELMUT; GUENTHER WOLFGANG DR
Applicant: BASF AG
Classification:
- **International:** *C08F8/04; C08L25/06; C08L51/04; C08L55/02; C08L25/02; C08F8/00; C08L25/00; C08L51/00; C08L55/00; (IPC1-7): C08F33/02*
- **European:** C08F8/04; C08L25/06; C08L51/04; C08L55/02
Application number: DE19722239356 19720810
Priority number(s): DE19722239356 19720810

Also published as:

 NL7310843 (A)
 JP49075660 (A)
 FR2195642 (A1)
 BE803358 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE2239356

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

END PAGE BLANK (over)

61

Int. Cl.:

C 08 f, 33/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.:

39 b4, 33/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 239 356

Aktenzeichen: P 22 39 356.2

Anmeldetag: 10. August 1972

Offenlegungstag: 21. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

51

Unionspriorität

52

Datum: —

53

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Styrolpolymerisate mit verbesserter Fließfähigkeit

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG. —

72

Als Erfinder benannt:

Gausepohl, Hermann, Dr., 6704 Mutterstadt;
Pasedach, Heinrich, Dr., 6700 Ludwigshafen;
Vogel, Helmut, 6710 Frankenthal;
Günther, Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 2239356

Styrolpolymerisate mit verbesserter Fließfähigkeit

Die Erfindung betrifft Styrolpolymerisate, denen zur Verbesserung der Fließfähigkeit hydrierte Styrololigomere zugesetzt werden.

Bei der Verarbeitung von Styrolpolymerisaten durch Spritzgießen ist eine möglichst gute Fließfähigkeit des Kunststoffes erwünscht, damit ein hoher Durchsatz pro Zeiteinheit erzielt werden kann. Einer Verbesserung der Fließfähigkeit durch Erhöhung der Verarbeitungstemperatur sind jedoch wegen der thermischen Empfindlichkeit des Kunststoffes Grenzen gesetzt. Man setzt daher dem Styrolpolymerisat Gleit- oder Schmiermittel zu, welche eine Erniedrigung der Viskosität bewirken. Sie werden entweder dem fertigen Kunststoff zugemischt oder schon bei der Polymerisation den Monomeren zugesetzt, was zu einer homogenen Verteilung führt. Konventionelle Schmiermittel, wie Mineralöle, Butylstearat, Äthylpalmitat, Dibutylphthalat oder Octadecylalkohol, haben jedoch den Nachteil, daß sie den Erweichungspunkt und die Festigkeit des Kunststoffes stark herabsetzen.

Diese Erscheinung kann vermieden werden, wenn man nach der deutschen Auslegeschrift 1 245 594 niedermolekulare Styrolpolymerisate als Schmiermittel verwendet. Niedermolekulares Polystyrol enthält jedoch immer einen gewissen Anteil an Oligomeren, wie Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentameren und cyclischen Verbindungen, mit einem hohen Gehalt an olefinischen Doppelbindungen. Diese wirken, wenn man das Schmiermittel bei der Polymerisation den Monomeren zusetzt, offenbar als Kettenabbruchmittel, indem sie die Polymerisation verlangsamen und das Molekulargewicht des Polymeren erniedrigen. Außerdem setzt niedermolekulares Polystyrol die Alterungsstabilität des Styrolpolymerisats herab und führt dadurch zu Vergilbung der Kunststoffartikel.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Schmiermittel für Styrolpolymerisate zu entwickeln, das diese Nachteile nicht

2239356

aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen auf Basis von Styrolpolymerisaten, die 1 bis 10 Gewichtsprozent des Hydrierungsproduktes eines Styrololigomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 30 000 enthalten.

Als Styrolpolymerisate kommen in Frage: Homopolystyrol, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 150 000 und 500 000; Copolymerisate des Styrols mit bis zu 50 Gewichtsprozent an üblichen Comonomeren, wie α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Maleinsäureanhydrid; kautschukmodifizierte Styrolpolymerisate, wie schlagfestes Polystyrol, das durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von 2 bis 15 Gewichtsprozent eines Kautschuks, z. B. Polybutadien, einem Butadien-Styrol-Blockcopolymeren oder einem Äthylen-Dien-Terpolymeren, hergestellt wird, oder ABS- bzw. ASA-Polymere, die Pfropfpolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Butadien- oder Acrylesterpolymerisate darstellen.

Als Schmiermittel werden hydrierte Styrololigomere mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 30 000 verwendet. Styrololigomere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z. B. durch Polymerisation von Styrol in Substanz oder in Lösung. Diese Polymerisation wird entweder in Gegenwart von üblichen radikalischen Initiatoren bei Temperaturen zwischen 150 und 250°C oder ohne Katalysator bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C durchgeführt. Das Molekulargewicht des entstehenden Oligomeren ist umso niedriger, je höher die Polymerisationstemperatur liegt und je mehr Lösungsmittel und Katalysator bei der Polymerisation zugegen ist. Die Schmiermittelwirkung ist wiederum umso besser, je niedriger das Molekulargewicht ist. Das optimale Molekulargewicht liegt etwa bei 400 bis 8000.

Die Hydrierung der Styrololigomeren wird ebenfalls nach bekannten Methoden durchgeführt, wobei wiederum entweder in Substanz oder in Gegenwart von Lösungsmitteln gearbeitet werden kann. Dabei können die üblichen Hydrierkatalysatoren, wie Raney-Nickel, Platin oder Palladium, verwendet werden, ferner komplexe Kata-

lysatorsysteme, z. B. aus Übergangsmetallverbindungen und Aluminiumorganylen. Die Hydrierung wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 0 und 300°C, vorzugsweise zwischen 50 und 150°C, und bei Wasserstoffdrücken zwischen 1 und 200 atü durchgeführt.

Die Zugabe des Schmiermittels zu dem Styrolpolymerisat kann auf verschiedene Weise erfolgen: Man kann sie in geschmolzenem Zustand auf üblichen Mischmaschinen, z. B. Banbury-Mischern, Extrudern oder Knetern, vermischen. Vorzugsweise werden jedoch die Schmiermittel vor der Polymerisation mit den Monomeren vermischt oder nach der Polymerisation der Polymerlösung zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeigen auch bei relativ tiefen Verarbeitungstemperaturen noch eine genügend hohe Fließfähigkeit, ohne daß die Wärmeformbeständigkeit wesentlich erniedrigt ist.

Die Schmiermittel sollen in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 Gewichtsprozent in dem Styrolpolymerisat enthalten sein. Außer den hydrierten Styrololigomeren können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen noch andere konventionelle Schmiermittel, wie z. B. Mineralöle, enthalten.

Darüberhinaus können die Formmassen die üblichen Zusatzstoffe, wie Kunststoffe, Verstärkerkautschuke, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Antioxidantien, Stabilisatoren, Weichmacher, Antistatika oder Flammschutzmittel, enthalten.

Die in den Beispielen genannten Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

A) Herstellung von oligomerem Styrol

Die Herstellung von oligomerem Styrol erfolgt durch kontinuierliche Polymerisation der Monomeren in Gegenwart oder Abwesenheit von Äthylbenzol als Lösungsmittel bei Drücken von 5 bis

50 atü. Durch die Wahl des Äthylbenzolgehaltes und der Polymerisationstemperatur läßt sich jeweils das gewünschte Molekulargewicht einstellen. Die Verweilzeit des Styrols im Kessel beträgt 3 bis 45 Minuten.

Einzelheiten siehe Tabelle 1.

B) Hydrierung des oligomeren Styrols

1. 100 g oligomeres Styrol nach Beispiel A 3 werden mit 5 g Palladium, welches 0,5%ig auf SiO_2 verteilt ist, bei 150°C und Normaldruck in der Schmelze hydriert. Die Reaktion ist nach 1 bis 2 Stunden beendet.
2. 100 g oligomeres Styrol nach Beispiel A 4 werden mit Äthylbenzol als Lösungsmittel bei 80°C mit 5 g Palladium auf SiO_2 hydriert.
3. 100 g oligomeres Styrol nach Beispiel A 2 werden mit 5 g Raney-Nickel bei 120°C und 250 atü wasserstoffhydriert. Die Reaktionszeit beträgt 3 bis 5 Stunden.

- C) 1. Styrol wird in Substanz bei 140°C in Gegenwart von 5,3 % Schmiermittel kontinuierlich polymerisiert. Nach einem Umsatz von etwa 70 % werden die restlichen Monomeren bei 250°C entgast. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit vom eingesetzten Schmiermittel. Beim Versuch C 1 wurde kein Schmiermittel verwendet, bei den Versuchen C 2 bis C 4 unhydrierte Oligostyrole, bei den Versuchen C 5 bis C 7 erfindungsgemäß hydrierte Oligostyrole. Die Raum-Zeit-Ausbeute in Kilogramm pro Stunde ist ein Maß für die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Die Viskositätszahl in $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$, gemessen in 0,5%iger Lösung in Toluol, ist ein Maß für das Molekulargewicht.

Der Melt-Index in $\frac{\text{g}}{10 \text{ min}}$, gemessen nach DIN 53 735 bei 200°C und 5 Kilopond, ist ein Maß für die Fließfähigkeit.

Die Vicat-Zahl in $^\circ\text{C}$, gemessen nach DIN 53 460, Verfahren B, in Siliconöl, ist ein Maß für die Wärmeformbeständigkeit.

Der Vergilbungsfaktor, gemessen nach ASTM D 791 ist ein Maß für die Alterungsstabilität.

Beispiel 2

Schlagfestes Polystyrol, welches durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von 8 % eines Polybutadiens mit einem 1,4-cis-Gehalt von 35 % hergestellt worden war, wird bei 240°C auf einem Extruder aufgeschmolzen und mit 5 bzw. 10 % eines hydrierten oligomeren Styrols mit einem Molekulargewicht von 2500 vermischt. Der Melt-Index beträgt 5,7 bzw. 7,5, während er bei ungeschmiertem schlagfestem Polystyrol bei 3,3 liegt.

2239356

T a b e l l e 1

Versuch	Gehalt an Äthylbenzol %	Temperatur °C	Umsatz %	mittleres Molekulargewicht
1	0	250	65	13 600
2	0	300	83	3 170
3	0	350	89	460
4	8	300	90	1 020
5	16	260	65	2 580
6	50	300	71	510

409808/0667

2239356

T a b e l l e 2

Versuch	Schmiermittel	Raum-Zeit-Ausbeute	Viskositäts- zahl	Melt-Index	Vicat- Zahl	Vergilbungs- faktor
1	-	0,0715	104	1,9	99	11,5
2	A 2	0,0620	76	2,5	98	14,4
3	A 4	0,0695	84,9	2,8	98	14,6
4	A 3	0,0635	76,5	3,0	98	15,1
5	B 3	0,0710	99	2,8	98	11,5
6	B 2	0,0720	101	2,9	98	10,0
7	B 1	0,0712	100	3,0	98	11,8

409808/0667

Patentanspruch

Thermoplastische Formmassen auf Basis von Styrolpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 10 Gewichtsprozent des Hydrierungsproduktes eines Styrololigomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 30 000 enthalten.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Ad

THIS PAGE BLANK (USPIC)